



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C07C 229/12, A61K 7/40 A61K 31/19, 37/18	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/20647 (43) Date de publication internationale: 26 novembre 1992 (26.11.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00450 (22) Date de dépôt international: 21 mai 1992 (21.05.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/06143 22 mai 1991 (22.05.91) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): GIVAUDAN-LAVIROTTE [FR/FR]; 50-56, rue Paul-Caze-neuve, F-69008 Lyon (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : MORELLE, Jean [FR/FR]; LAUZANNE-MORELLE, Eliane [FR/FR]; 170, avenue Parmentier, F-75010 Paris (FR). ROTH-FUSS-MORELLE, Jacqueline [FR/FR]; 14, rue du Fau-bourg, F-67630 Lauterbourg (FR).		(74) Mandataire: L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-CÉDES GEORGE CLAUDE; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cédex 07 (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet euro-péen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: LIPOAMINOACIDS, PREPARATION METHOD AND APPLICATIONS (54) Titre: LIPOAMINOACIDES, LEUR PROCÉDE DE PREPARATION ET LEURS APPLICATIONS (57) Abstract <p>The invention relates to lipopolyaminoacids consisting of a mixture of amino acids obtained by total hydrolysis of a pro-tein issued from oil plant expellers, said amino acids being N-acylated by a C₄-C₃₀ acyl radical, as well as a process for prepar-ing lipopolyaminoacids and their applications particularly in cosmetic, pharmaceutical, detergent, food compositions or for agriculture purposes.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne des lipopolyaminoacides consistant en un mélange d'acides aminés obtenu par hydrolyse totale d'une protéine issue d'un tourteau d'une plante oléagineuse, lesdits acides aminés étant N-acylés par un radical acyle en C₄-C₃₀, ainsi qu'un procédé de préparation de ces lipopolyaminoacides et leurs applications, notamment dans des compositions cosméti-ques, pharmaceutiques, détergentes, alimentaires ou destinées à l'agriculture.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	ML	Mali
AU	Australie	FR	France	MN	Mongolie
BB	Barbade	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NO	Norvège
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	Brésil	IE	Irlande	RO	Roumanie
CA	Canada	IT	Italie	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MG	Madagascar		
ES	Espagne				

LIPOAMINOACIDES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS APPLICATIONS

La présente invention concerne des lipopolyaminoacides consistant en des mélanges d'acides aminés N-acylés, lesdits acides aminés étant obtenus par hydrolyse totale de protéines, leur procédé de préparation et leurs applications, notamment dans des compositions cosmétiques, pharmaceutiques, détergentes ou alimentaires.

Les lipopolyaminoacides consistant en des mélanges d'acides aminés et/ou de peptides obtenus par hydrolyse totale ou partielle de protéines, N-acylés par des radicaux acyles, sont bien connus et sont utilisés dans de nombreux domaines d'application.

Ainsi la demande de brevet français n° 2.403.024 décrit l'utilisation dans le domaine agricole, notamment en tant que fertilisant, des sels métalliques, de peptides ou d'acides aminés acylés. Les peptides et acides aminés sont obtenus par hydrolyse partielle ou totale de protéines animales, essentiellement la kératine et le collagène. Ces derniers constituent à côté de l'élastine et de la caséine, les principales sources de protéines animales mises en oeuvre en vue de l'obtention de lipopolyaminoacides.

Ces lipopolyaminoacides consistant en des mélanges d'acides aminés acylés, ou de peptides acylés, issus d'hydrolysats de protéines animales, ont cependant pour inconvénients de présenter des risques potentiels de contamination par des agents pathogènes, tels des virus, occasionnellement présents dans les tissus animaux.

Ces risques potentiels conduisent de plus en plus fréquemment les utilisateurs à se détourner de tout composé issu de l'animal.

On connaît par ailleurs des protéines acylées d'origine végétale.

L'article de Zahurul Haque et al., "Incorporation of fatty acid into food protein : palmitoyl soybean glycinin", J. Agric. Food. Chem. 1982, 30, 481-486, décrit une protéine de soja acylée par un radical palmitoyle et présentant une activité émulsifiante et une stabilité de mousse améliorée par rapport à la protéine non acylée.

Toutefois, il a pu être constaté que de telles protéines acylées ont pour inconvénient de présenter un faible pouvoir mouillant et une mousse encore insuffisamment stable notamment en eau dure ou en présence de salissures.

La présente invention a alors pour objet des lipopolyaminoacides ne comportant pas de risques potentiels de contamination de l'homme ou de l'animal par des agents pathogènes.

Par ailleurs les lipopolyaminoacides de l'invention permettent de conférer un pouvoir mouillant important ainsi que l'obtention d'une mousse stable même en eau dure ou en présence de salissures.

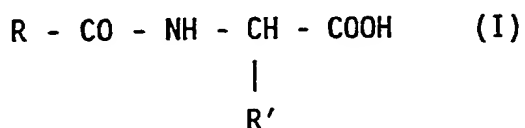
La présente invention concerne donc des lipopolyaminoacides consistant en un mélange d'acides aminés obtenu par hydrolyse totale d'une protéine, lesdits acides aminés étant, N-acylés par un radical acyle en $C_4 - C_{30}$, caractérisé en ce que la protéine est issue d'un tourteau d'une plante oléagineuse.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par tourteau la masse de poudre grossière formée avec le résidu de certaines plantes ou de parties de ces plantes, tels leurs graines, et dont on a exprimé l'huile. De tels tourteaux sont habituellement destinés à la nourriture des animaux ou utilisés comme engrais. Ces tourteaux peuvent comporter jusqu'à 50% en poids, voire plus, de protéines et constituent donc une source protéique particulièrement riche.

Lesdites protéines peuvent être hydrolysées alors qu'elles sont encore contenues dans le tourteau, ou préalablement à leur hydrolyse, être séparées dudit tourteau par des méthodes classiques. Dans ce dernier cas, ces protéines peuvent alors notamment se présenter sous la forme d'un concentrat dont la teneur en protéines peut atteindre jusqu'à 70 % en poids, sous la forme d'un isolat dont la teneur en protéines peut atteindre 90 % en poids ou sous la forme d'une protéine purifiée.

Parmi les plantes oléagineuses à partir desquelles sont préparées lesdits tourteaux, on peut citer celles appartenant à la famille des crucifères, tel le colza, à la famille des oléacés, tel l'olivier ou à la famille des légumineuses tels le lupin, l'arachide, ou, plus avantageusement le soja.

Les lipopolyaminoacides de l'invention sont constitués principalement de mélanges d'acides aminés N-acylés, également connus sous le terme "lipoaminoacides", de formule générale (I):



où R représente un radical aliphatique en $C_3 - C_{29}$, de préférence en $C_7 - C_{19}$ saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié,

et R' représente la chaîne principale d'un acide aminé issu de l'hydrolyse totale d'une protéine issue d'un tourteau d'une plante oléagineuse.

Selon un aspect avantageux de l'invention, le radical acyle est choisi parmi les radicaux octanoyle, undécylénoyle, lauroyle, cocoyle, palmitoyle, stéaroyle, linoléoyle ou oléoyle.

La fonction carboxylique des lipoaminoacides de formule I peut être libre ou salifiée. Dans ce dernier cas, les lipopolyaminoacides de l'invention peuvent être salifiés par l'ammoniaque, des cations de métaux alcalins, comme le sodium ou le potassium, ou alcalino-terreux, comme le calcium ou le magnésium, ou des cations de métaux tels le cobalt, le fer, le manganèse, le cuivre, le zinc, l'aluminium, notamment sous la forme de sels monobasique ou dibasique d'aluminium. Ils peuvent aussi être salifiés par des bases organiques telles les mono, di ou triéthanolamine, la lysine, l'arginine, l'histidine, l'ornithine, la choline ou la morpholine.

L'invention concerne également un procédé de préparation des lipopolyaminoacides décrits ci-dessus.

Selon ce procédé, on hydrolyse totalement une protéine issue d'un tourteau d'une plante oléagineuse en milieu acide de sorte à obtenir un mélange d'acides aminés, on amène le pH de ce mélange à une valeur comprise entre 8 et 11 au moyen d'une base, puis on N-acyle lesdits acides aminés selon une méthode classique, et, le cas échéant, on fait réagir les acides aminés N-acylés avec une base minérale ou organique en vue de former un sel correspondant.

Par hydrolyse totale, on signifie dans le cadre de la présente invention, qu'on libère substantiellement tous les acides aminés constitutifs de la protéine. Une telle hydrolyse totale peut être confirmée par une absence de réaction biurétique. L'hydrolyse totale peut cependant conduire selon les conditions de mise en oeuvre, à un mélange d'acides aminés libres comportant une faible proportion d'oligopeptides ; la longueur de chaîne moyenne de ce mélange étant d'environ 1,4 ou moins. Généralement, la proportion de ces oligopeptides dans ledit mélange est comprise entre 1 et 5 % en poids. Les lipopolyaminoacides obtenus à partir d'un mélange comportant des acides aminés libres et des oligopeptides, font partie intégrante de la présente invention.

En vue d'obtenir uniquement des acides aminés libres, on peut, le cas échéant, procéder à une opération de séparation des oligopeptides dudit mélange, mise en oeuvre de manière classique. Une telle opération classique peut par exemple consister en une séparation sur résine échangeuse d'ions.

L'hydrolyse totale peut être effectuée en solution aqueuse au moyen d'un acide fort, tel l'acide chlorhydrique, notamment en une concentration de l'ordre de 25 % à 35% en poids. La température à laquelle est réalisée l'hydrolyse est habituellement comprise entre 60 et 130°C.

Suite à l'hydrolyse, le pH du mélange en résultant peut être ramené à un pH compris entre 3 et 7, plus généralement voisin de 5, au moyen d'une base, telle la soude, en vue d'une opération de décoloration et de filtration, effectuée classiquement.

Lorsque l'hydrolyse totale est effectuée sur une protéine en mélange avec d'autres composés, notamment lorsque l'hydrolyse est effectuée directement sur une protéine non séparée du tourteau, le mélange en résultant est généralement filtré, en particulier en vue d'éliminer les hydrates de carbone constitutif dudit tourteau.

La N-acylation des acides aminés, et le cas échéant des oligopeptides, contenus dans le mélange résultant de l'hydrolyse totale, peut être effectuée au moyen de dérivés d'acides carboxyliques en C₄ - C₃₀ activés.

De tel dérivés activés sont, de préférence, l'anhydride symétrique de ces acides ou des chlorures d'acides. Cette opération s'effectue généralement à une température comprise entre 0° et 100°C.

Les lipopolyaminoacides ainsi obtenus peuvent être éventuellement purifiés ou décolorés par des méthodes classiques telles que la cristallisation ou la chromatographie.

Des sels de lipopolyaminoacides ainsi préparés peuvent alors être obtenus par réaction avec des bases organiques ou minérales, ou avec des dérivés métalliques. A titre de bases organiques ou minérales, on peut citer la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la morpholine, l'histidine, l'ornithine, la lysine, l'arginine ou la choline.

Les lipopolyaminoacides de l'invention peuvent être utilisés dans de nombreux domaines d'application.

Ils peuvent notamment être mis en oeuvre dans des compositions cosmétiques ou alimentaires dans lesquels ils sont généralement présents à des teneurs comprises entre 0,5 et 20 % en poids, plus généralement entre 1 et 10 % en poids.

De telles compositions cosmétiques peuvent être notamment des shampoings, des savons, des crèmes, des laits, des mousses, des aérosols, des gels, des sticks, des huiles, des émulsions, des pâtes dentifrices ou des lotions aqueuses ou alcooliques.

Dans ces compositions cosmétiques, les lipopolyaminoacides de l'invention sont notamment utiles en tant qu'émollients, tensioactifs, et/ou régulateurs du pH de la peau. Les propriétés d'émollients et de tensioactifs peuvent bien entendu être utilisées dans d'autres applications.

Ces lipopolyaminoacides peuvent être utilisés dans des compositions détergentes auxquelles ils confèrent un fort pouvoir moussant, nettoyant et épaississant.

Par composition détergente, on signifie aussi bien des compositions destinées à l'hygiène corporelle, notamment des cheveux et de la peau que celles plus particulièrement destinées au lavage, au nettoyage ou à l'entretien des sols et surfaces, de la vaisselle et surtout des textiles comme les textiles délicats, en laine, soie, lin ou coton.

Pour leurs utilisations dans des compositions détergentes plus particulièrement destinées à l'hygiène corporelle, on met avantageusement en oeuvre des lipopolyaminoacides N-acylés par un radical lauroyle ou cocoylé, sous forme de sels alcalins. Le pH de telles compositions détergentes se situe avantageusement entre 6 et 7.

Ces compositions détergentes contiennent habituellement de 10 à 30 % en poids de lipopolyaminoacides selon l'invention.

L'intérêt des lipopolyaminoacides selon l'invention dans des compositions détergentes, a pu être mis en évidence en comparant leur pouvoir moussant à celui de lipopolyaminoacides obtenus à partir de protéines animales. Ainsi on a pu constater qu'une solution aqueuse ne comportant que 20% en poids d'un sel de sodium d'un lipopolyaminoacide, résultant de l'hydrolyse totale d'une protéine de soja et acylés par un radical lauroyle, permet l'obtention d'une mousse de qualité identique à celle obtenue avec une solution aqueuse comportant 36% en poids d'un sel de sodium d'un lipopolyaminoacide, résultant d'une hydrolyse totale du collagène et acylés par un radical lauroyle.

Les lipopolyaminoacides de l'invention, notamment ceux sous forme de sel de cobalt, fer, manganèse, cuivre ou zinc peuvent être utilisés comme médicament, destiné à l'homme, l'animal ou aux plantes, en particulier comme médicament anti-inflammatoire et antimicrobien de par leur propriétés antibactériennes et antifongiques. Parmi les lipopolyaminoacides les plus efficaces comme antimicrobiens figurent ceux N-acylés par un radical octanoyle ou undécylénoyle.

Les sels d'aluminium monobasique et dibasique des lipopolyaminoacides selon l'invention, notamment ceux N-acylés par un radical undécylénoyle, sont encore utiles en tant qu'agent antisudoral pour lutter contre l'hyperhidrose.

Les lipopolyaminoacides de la présente invention peuvent aussi constituer des matières actives dans des compositions destinées à l'agriculture, notamment en tant qu'agent de stimulation de la croissance des plantes et/ou agent de protection contre les parasites, les bactéries et les champignons.

Enfin, il a pu être constaté que les lipopolyaminoacides de l'invention, obtenus à partir de protéines issues de tourteaux de plantes oléagineuses présentaient des propriétés anti-radicales notables, en particulier ceux N-acylés par un radical oléique.

Ils peuvent donc être utilisés comme agents anti-radicales.

Les exemples suivants ont pour but d'illustrer la présente invention:

Exemple 1

Préparation du sel de sodium du lauroylpolyaminoacide de soja (sel de sodium d'un mélange d'acides aminés, N-lauroylés, obtenu par hydrolyse totale d'une protéine d'un tourteau de soja).

Un mélange constitué de 300g de tourteau de soja, de 300ml d'acide chlorhydrique à 30% et de 100ml d'eau est porté à reflux pendant 6 heures. Après refroidissement, le pH de la solution ainsi obtenue est amené à 4 au moyen d'une solution de soude. On filtre la solution pour éliminer les hydrates de carbone, puis on ramène le pH aux environs de 2,5 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 30%. On traite la solution par 10g de noir décolorant sous agitation pendant une heure à 60°C. Après refroidissement, on filtre la solution pour éliminer le noir décolorant. On obtient une solution comportant des acides aminés et des oligopeptides ; la longueur de chaîne moyenne étant de 1,3 (mesurée par le rapport azote total/azote aminé).

On ajuste le pH de la solution décolorée à 10 au moyen de soude puis on y introduit 155g de chlorure de lauroyle, tout en maintenant le pH de la solution à 10 au moyen de soude, sans dépasser une température de 40°C.

On porte la solution à 70°C pendant une heure, on laisse refroidir jusqu'à 30°C et on acidifie à pH 1,5 au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique.

La phase aqueuse inférieure est éliminée, et la phase surnageante est lavée par de l'eau à 70°C, jusqu'à l'élimination de l'acide chlorhydrique. On ajoute 600 g d'eau et on neutralise à pH7 au moyen d'une solution aqueuse de soude.

On obtient ainsi 780g d'une solution contenant environ 150g de lipopolyaminoacide consistant en un sel de sodium d'un mélange d'acides aminés N-lauroylés obtenu par hydrolyse totale d'une protéine de soja, soit une solution à 19,2% en poids dudit lipopolyaminoacide.

Exemple 2

Préparation du sel de sodium du lauroylpolyaminoacide de soja

Un mélange constitué de 340 g de protéine de soja, 225 cm³ d'eau et 450 cm³ d'acide chlorhydrique à 30% en poids/poids est porté pendant 6 heures à reflux. Après refroidissement, 225 cm³ d'eau sont ajoutés à la masse réactionnelle qui est ensuite ajustée à pH 3.5 avec 380 cm³ de soude à 30% poids/poids. On ajoute alors 20 g de noir décolorant, on laisse une heure en contact sous agitation, puis on filtre la suspension.

La solution obtenue est ensuite portée à pH 10.5 à l'aide de 260 cm³ de soude à 30% poids/poids, puis chauffée à 40 - 45°C sous vide (7,99 10² Pa) pendant 4 heures, et traitée à nouveau à l'aide de 20 g de noir décolorant pendant 20 minutes sous agitation. Après filtration, on obtient 1641 g d'hydrolysate de protéine de soja.

A 500g de cet hydrolysate, on ajoute 120 cm³ d'eau, on porte la température à 30°C puis on coule simultanément, sous agitation, 102g de chlorure de lauroyle et 60 cm³ de soude 30 % poids/poids en maintenant le pH à 10.5 ± 0.3 et la température au dessous de 40°C, en heure environ. Après la fin d'addition, la température est maintenue à 40°C pendant 30 minutes, puis à 60°C pendant 1 heure. On élève alors la température à 85°C puis on ajoute 130 cm³ d'acide chlorhydrique 30% poids/poids, de manière à porter le pH vers 1. L'agitation est alors

arrêtée et la phase aqueuse inférieure est soutirée. A la phase organique, on ajoute, sous agitation, 400 cm³ d'eau et on porte le mélange à pH 7 avec 46 cm³ de soude 30% poids/poids. La solution est traitée à 80°C avec 10 g de noire décolorant, puis filtrée et l'on obtient ainsi 480 g d'une solution aqueuse à 30% de sel de sodium du dérivé N-lauroylé des amino acides obtenues par hydrolyse totale de la protéine de soja, sous forme d'une solution limpide, visqueuse, jaune à brun clair.

Exemple 3

Préparation du palmitoylpolyaminoacide de soja

A 600 g d'hydrolysate de protéine de soja à pH 10.5 obtenu de la manière décrite à l'essai précédent, 120 cm³ d'eau et 85 cm³ d'isopropanol sont ajoutés, la température est portée à 30°C puis on ajoute simultanément, sous agitation, 135g de chlorure de palmitoyle et 65 cm³ de soude à 30 % poids/poids en maintenant le pH à 10,5 \pm 0,3 et la température en dessous de 40°C pendant 30 minutes, puis à 60°C pendant une heure, on porte ensuite à 80°C avant d'ajouter 135 cm³ d'acide chlorhydrique 30% poids/poids de façon à porter le pH vers 1. L'agitation est alors arrêtée, la phase aqueuse inférieure est soutirée. La phase organique est lavée trois fois, à 90°C, par 250 cm³ d'une solution aqueuse à 10% de chlorure de sodium. Après le dernier lavage, la phase organique, maintenue à 90°C est séchée, sous agitation, sous vide de 7,99 10² Pa, puis coulée et refroidie. On obtient ainsi 171 g du dérivé N-palmitoylé des amino acides obtenus par hydrolyse totale de la protéine de soja sous forme d'une cire beige clair.

Exemple 4

Le pouvoir mouillant de lipopolyaminoacides selon l'invention a été mesuré selon le test AFNOR NFT 73406 sur des solutions aqueuses à 0,1 % en poids de matière active.

Selon ce test, le pouvoir mouillant est inversement proportionnel au temps (en s) mesuré.

Les lipopolyaminoacides testés sont les suivants :

- sel de sodium du lauroylpolyaminoacide de soja de l'exemple 1 (A)
 - sel de sodium du cocoylpolyaminoacide de soja (B)
- et à titre comparatif :
- sel de triéthanolamine du cocoylpolyaminoacide de collagène (c)
 - sel de sodium du cocoylpolyaminoacide de collagène (D)

Les résultats obtenus figurent dans le Tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

Matière active	Temps mesuré (s)
A	28
B	43
C	230
D	100

Exemple 5

Les tableaux II et III ci-dessous concernent les dosages d'azote et les mesures d'indices d'acides de lipopolyaminoacides selon l'invention obtenus à partir de tourteaux d'origine diverses.

Tableau II

Origine des acides aminés	Azote calculé sur les produits anhydres									
	octanoyl		lauroyl		undécylénoyl		palmitoyl		oleoyl	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
soja	5,8	5,4	4,6	4,4	5,2	4,7	3,4	3,7	3,2	3,5
lupin	5,9	"	4,3	"	5,0	"	3,5	"	3,3	"
colza	5,2	"	4,5	"	4,9	"	3,5	"	3,2	"

A = trouvé B = calculé sur un poids moléculaire
moyen d'acides aminés de 130.

Ces chiffres peuvent varier de 5 à 10 % du fait de la présence d'acides gras libres et des rapports des aminoacides dans les protéines végétales.

Tableau III

Origine des acides aminés	Indice d'acides calculé sur les produits anhydres									
	octanoyl		lauroyl		undécylénoyl		palmitoyl		oleoyl	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Soja	216	217	184	178	189	188	162	151	149	141
Lupin	214	"	190	"	186	"	158	"	145	"
Colza	213	"	188	"	192	"	161	"	147	"

A = trouvé B = calculé sur un poids moléculaire
moyen d'acides aminés de 130.

Exemples 6 à 13

Ces exemples sont relatifs à des compositions contenant des lipopolyaminoacides selon l'invention. Elles sont toutes obtenues par simple mélange à chaud (60°C environ) de leurs différents constituants. Les teneurs en ces constituants sont exprimées en g.

Exemple 6

Composition pour l'entretien physiologique de la peau.

acide stéarique	10
alcool cétylique polyoxyéthyléné (20)	5
Lipopolyaminoacides issus de protéines de soja, N-acylés par un radical oléique (oléoylpolyaminoacides de soja)	3
glycérine	10
eau	qs100

Exemple 7

composition antiinflammatoire

acide stéarique	10
stéarate de polyoxyéthyléné (100)	5
alcool cétylique	2
palmitoylpolyaminoacides de soja	10
glycérol	10
Eau	qs100

Exemple 8

Composition antifongique

alcool gras polyoxyéthyléné (20)	5
octanoylpolyaminoacides de soja	2
undécylénoylpolyaminoacides de colza	2
eau	qs100

Exemple 9

émulsion antitranspirante

stéarate polyoxyéthyléné (100)	10
alcool cétylique polyoxyéthyléné (20)	5
propylénéglycol	10
sel d'aluminium monobasique d'undécylénoyl polyaminoacides de soja	5
eau	qs100

Exemple 10

shampooing

Sel d'ammonium de lauroylpolyaminoacides de soja (à 20 % en poids de matière active)	30
octanoylpolyaminoacides de soja	0,5
eau	qs100

Exemple 11

savon

savon dit de toilette	96
sel de sodium de lauroylpolyaminoacides de colza (à 20% en poids de matière active)	4

Exemple 12

composition antifongique pour l'agriculture

sel de cuivre de l'octanoyl polyaminoacides de soja (à 20% en poids de matière active)	5
ammoniaque à 30 %	5
eau	qs100

Exemple 13

composition pour l'alimentation animale

sel de cobalt de palmitoylpolyaminoacides de soja (à 20% en poids de matière active)	1
sel de manganèse	1
sel de cuivre	1
poudre de tourteau de soja	97

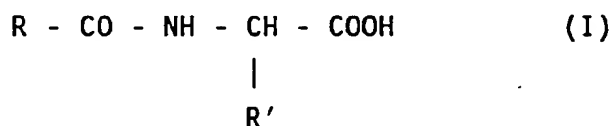
REVENDECATIONS

1. Lipopolyaminoacides consistant en un mélange d'acides aminés obtenu par hydrolyse totale d'une protéine, lesdits acides aminés étant N-acylés par un radical acyle en $C_4 - C_{30}$, caractérisé en ce que la protéine est issue d'un tourteau d'une plante oléagineuse.

2. Lipopolyaminoacides selon la revendication 1 caractérisés en ce que ladite protéine issue d'un tourteau se présente sous la forme d'un isolat, d'un concentrat ou d'une protéine purifiée.

3. Lipopolyaminoacides selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisés en ce que ladite plante oléagineuse est une légumineuse tels le soja, l'arachide ou le lupin, une crucifère tel le colza ou une oléacé.

4. Lipopolyaminoacides selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisés en ce que lesdits acides aminés N-acylés sont de formule I suivante :



où R représente un radical aliphatique en $C_3 - C_{29}$, de préférence en $C_7 - C_{19}$, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, et R' représente la chaîne principale d'un acide aminé issu de l'hydrolyse totale d'une protéine issue d'un tourteau d'une plante oléagineuse.

5. Lipopolyaminoacides selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisés en ce que le radical acyle est choisi parmi les radicaux octanoyle, undécylénoyle, lauroyle, cocoyale, palmitoyle, linoléoyale, stéaroyle ou oléoyale.

6. Lipopolyaminoacides selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisés en ce qu'ils sont salifiés par l'ammoniaque, les cations des métaux alcalins ou alcalino-terreux, du zinc, du cobalt, du fer, du manganese, du cuivre, de l'aluminium ou par des bases organiques telles

la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la lysine, l'argine, l'histiodine, l'ornithine, la choline ou la morpholine.

7. Lipopolyaminoacides selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisés en ce que lesdits acides aminés sont sous forme d'un sel monobasique ou dibasique d'aluminium.

8. Procédé de préparation d'un lipopolyaminoacide selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'on hydrolyse totalement une protéine issue d'un tourteau d'une plante oléagineuse en milieu acide de sorte à obtenir un mélange d'acides aminés, on N-acyle lesdits acides aminés, et le cas échéant, on fait réagir les acides aminés N-acylés avec une base minérale ou organique ou un dérivé métallique en vue de former un sel correspondant.

9. Composition cosmétique caractérisée en ce qu'elle contient des lipopolyaminoacides selon l'une des revendications 1 à 7.

10. Composition alimentaire caractérisée en ce qu'elle contient des lipopolyaminoacides selon l'une des revendications 1 à 7.

11. Composition cosmétique ou alimentaire selon la revendication 9 ou 10 caractérisée en ce qu'elle contient de 0,5 à 20 % en poids, de préférence de 1 à 10% en poids de lipopolyaminoacides selon l'une des revendications 1 à 7.

12. Composition détergente caractérisée en ce qu'elle contient des lipopolyaminoacides selon l'une des revendications 1 à 7.

13. Composition destinée à l'agriculture caractérisée en ce qu'elle contient des lipopolyaminoacides selon l'une des revendications 1 à 7, notamment en tant qu'agent de protection contre les parasites, les bactéries et les champignons et/ou agent de stimulation de la croissance des plantes.

14. Médicament caractérisé en ce qu'il contient des lipopolyaminoacides selon l'une des revendications 1 à 7.

15. Utilisation des lipopolyaminoacides selon l'une des revendications 1 à 7 pour l'obtention d'un médicament à activité anti-inflammatoire.
16. Utilisation des lipopolyaminoacides selon l'une des revendications 1 à 7 pour l'obtention d'un médicament à activité antimicrobienne, notamment à activité antibactérienne ou antifongique.
17. Utilisation de lipopolyaminoacides selon l'une des revendications 1 à 7 comme tensioactif.
18. Utilisation des lipopolyaminoacides selon la revendication 7 en tant qu'agent antisudoral.
19. Utilisation des lipopolyaminoacides selon l'une des revendications 1 à 7 en tant qu'agents anti-radicalaires.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR92/00450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.5 C07C 229/12; A61K 7/40; A61K 31/19; A61K 37/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.5 A23J; A61K; C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 108, 1988, Columbus, Ohio, US; abstract No. 11005, BATTIONI ET AL: 'Lipoamino acids in cleansing products' page 316; column 1; see abstract; & COSMETIC NEWS Vol. 54, 1987, pages 161-166 ---	1-19
A	FR, A,2 403 024 (MORELLE, J.M. ET AL) 13 April 1979 see page 1, line 23- line 28; see page 2, line 1- line 31 ---	1-19
A	FR, A,2 422 400 (MORELLE, J ET AL) 9 November 1979 see page 1, line 36- page 2, line 7 ---	1-19
A	EP, A,0 126 009 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)) 21 November 1984 see claims 1,12-13 ---	1-19
A	DD, A,240 125 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 22 October 1986; see page 1 ---	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 1992 (18.08.92)

Date of mailing of the international search report

26 August 1992 (26.08.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR92/00450

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 112, 1990, Columbus, Ohio, US; abstract No. 104555, BRAUN, D.B.: 'Developments with lipoamino acids and their salts' page 372; column 1; see abstract; & COSMET. TOILETRIES. Vol. 104, No. 9, 1989, pages 87-96. -----	1-19
A	JOURNAL DE PHARMACIE DE BELGIQUE Vol. 46, No. 4, 1991, BRUXELLES pages 266-270; TRANIELLO ET AL: 'Biologie cellulaire et cosmetologie' see page 267, column 2- page 268, column 1 -----	19

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9200450
SA 60102

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 18/08/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2403024	13-04-79	None	
FR-A-2422400	09-11-79	None	
EP-A-0126009	21-11-84	FR-A- 2546164	23-11-84
		JP-A- 59219257	10-12-84
		US-A- 4665053	12-05-87
DD-A-240125		None	

EPO FORM P0079

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 92/00450

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB 5	C07C229/12; A61K7/40; A61K31/19;	A61K37/18
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	A23J ; A61K ; C07C	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ⁹	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, 1988, Columbus, Ohio, US; abstract no. 11005, BATTIONI ET AL: 'Lipoamino acids in cleansing products' page 316 ;colonne 1 ; voir abrégé & COSMETIC NEWS vol. 54, 1987, pages 161 - 166;	1-19
A	FR,A,2 403 024 (MORELLE, J.M. ET AL) 13 Avr 11 1979 voir page 1, ligne 23 - ligne 28 voir page 2, ligne 1 - ligne 31	1-19
A	FR,A,2 422 400 (MORELLE, J ET AL) 9 Novembre 1979 voir page 1, ligne 36 - page 2, ligne 7	1-19
-/--		
<p>⁹ Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
18 AOUT 1992	26. 08. 92	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	KORSNER S.E.	

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (Janvier 1985)

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴			(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie ^o	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸	
A	EP,A,0 126 009 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)) 21 Novembre 1984 voir revendications 1,12-13 ---	1-19	
A	DD,A,240 125 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 22 Octobre 1986 voir page 1 ---	1-19	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 104555, BRAUN, D.B.: 'Developments with lipoamino acids and their salts' page 372 ;colonne 1 ; voir abrégé & COSMET. TOILETRIES vol. 104, no. 9, 1989, pages 87 - 96; ---	1-19	
A	JOURNAL DE PHARMACIE DE BELGIQUE vol. 46, no. 4, 1991, BRUXELLES pages 266 - 270; TRANIELLO ET AL: 'Biologie cellulaire et cosmétologie' voir page 267, colonne 2 - page 268, colonne 1 ---	19	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200450
SA 60102

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 18/08/92
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2403024	13-04-79	Aucun	
FR-A-2422400	09-11-79	Aucun	
EP-A-0126009	21-11-84	FR-A- 2546164	23-11-84
		JP-A- 59219257	10-12-84
		US-A- 4665053	12-05-87
DD-A-240125		Aucun	

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)